Edson of the Ald. Magazin

LA RIVE, A. de, and MARCET

61719/19

QUELQUES RECHERCHES

SUR LA

CHALEUR SPÉCIFIQUE.

Tiré de la Vibliothèque Universelle de Genève.

(Août 1840.)



QUELQUES RECHERCHES SUR LA CHALEUR SPÉCIFIQUE, par MM. les professeurs de la Rive et Marcet. (Mémoire lu à la Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève, le 17 juin 1835.) 1

200

Nous avons entretenu à diverses reprises la Société de quelques recherches sur la chaleur spécifique des gaz. Les résultats auxquels nous étions parvenus ont été dès lors contestés, du moins en quelques points, par divers physiciens, et notamment par M. Dulong. Ce savant, dans un mémoire important, a reconnu par une méthode éminemment ingénieuse, mais en même temps très-indirecte, que les gaz simples ont effectivement, comme nous l'avions démontré, la même chaleur spécifique, mais qu'il n'en est pas ainsi de tous les gaz composés. De nouvelles expériences, que nous avons faites d'après un principe complétement différent de celui qui nous avait servi de base dans nos premières recherches, nous ont prouvé en effet que parmi les gaz composés il en était quelques-uns, tels que le gaz oléfiant et l'acide carbonique, qui n'ont pas, à volume égal, la

^{&#}x27;Nous ne comptions point encore publier les recherches qu'on va lire; nous voulions attendre de les avoir complétées et d'avoir pu répéter, avec des appareils plus parfaits, les expériences que nous avions déjà faites il y a plusieurs années. Malheureusement notre travail a été retardé par les délais qu'a éprouvés la construction de nos appareils, appareils délicats et compliqués, surtout pour les gaz et les vapeurs. Mais l'annonce du mémoire de M. Regnault sur le même sujet nous a déterminés à ne pas retarder plus longtemps la publication de la partie de notre travail qui est déjà terminée depuis plus de cinq ans, et que nous donnons exactement telle que nous l'avons communiquée à la Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève, en juin 1835. Nous y avons seulement ajouté en note, à la fin, quelques expériences que nous venons de faire sur la chaleur spécifique du charbon et du diamant.

même chaleur spécifique que les gaz simples. Nous avons en même temps constaté, par notre nouveau procédé, l'égalité de chaleur spécifique à volume égal des gaz simples, ainsi que de quelques-uns des gaz composés qui résultent de la combinaison de gaz simples sans changement de volume ¹.

Nous étions occupés à rechercher la loi qui régit la chaleur spécifique des autres gaz composés, et la relation qui existe entre cette chaleur spécifique et celle des gaz simples, quand nous aperçûmes bientôt que pour arriver à quelque résultat général il fallait reprendre le sujet de plus haut, et ne pas nous borner à l'étude des substances gazeuses. Leur nombre est si peu considérable qu'il est difficile d'arriver à des lois bien générales en se bornant à les considérer seules. Il y a, d'ailleurs, une grande importance à les comparer sous le rapport qui nous occupe aux substances solides et liquides, afin de pouvoir faire dans les phénomènes calorifiques la part de l'état physique (solide, liquide ou fluide élastique) dans lequel se trouve la substance.

Il nous semblait d'abord que nous trouverions, dans les travaux antérieurs, des déterminations en nombre suffisant de la chaleur spécifique des corps solides et liquides. Mais l'examen attentif que nous avons fait de ces résultats nous a prouvé que, à quelques exceptions près, ils méritaient peu de confiance. La diversité des méthodes qui ont servi à les obtenir, l'imperfection des instrumens et particulièrement des thermomètres employés dans ces déterminations, sont des motifs qui expliquent le peu d'accord qui règne entre elles, et par conséquent l'impossibilité d'en faire usage pour établir des lois. Il n'y a guère que le tableau de la chaleur spécifique de 13 à 16 substances simples, dressé par MM. Dulong et Petit, auquel on puisse ajouter une pleine confiance. C'est ce tableau qui a permis aux physiciens que nous venons de nommer d'établir la loi remarquable

¹ Voyez à la fin du mémoire (note A) la description de l'appareil et le tableau des résultats.

que tous les atomes chimiques des corps simples ont la même

chaleur spécifique.

Toutefois, depuis MM. Dulong et Petit, divers physiciens se sont aussi occupés du même genre de détermination, et de la recherche de la loi qui régit la chaleur spécifique des corps composés. M. Avogadro, en particulier, a publié des mémoires intéressans sur ce sujet; mais les lois qu'il établit nous ont paru trop compliquées, et les déterminations sur lesquelles elles reposent trop incertaines encore et trop peu nombreuses, pour que l'on puisse les adopter sans de nouvelles recherches.

Nous avons donc entrepris de chercher à déterminer, aussi exactement que nous le pouvions, la chaleur spécifique de ceux des corps solides soit simples, soit composés d'élémens solides, dont MM. Dulong et Petit ne se sont point occupés; nous comptons passer ensuite aux corps liquides simples, puis aux composés liquides et solides formés d'élémens dont l'un au moins est liquide, et enfin revenir aux gaz et aux composés gazeux, ainsi qu'à ceux dans lesquels il entre un élément gazeux au moins.

Ce n'est encore que le résultat d'un petit nombre de recherches que nous communiquons à la Société; mais comme ces recherches nous paraissent confirmer la loi importante de Dulong et Petit, et jeter déjà quelque jour de plus sur le sujet des chaleurs spécifiques, elles nous ont paru pouvoir

être l'objet d'une communication.

La méthode à laquelle nous nous sommes arrêtés après divers essais, est celle qui a si bien réussi entre les mains de MM. Dulong et Petit, savoir : la méthode du refroidissement. Seulement nous avons, dans l'application de la méthode, modifié en quelques points le procédé de ces deux savans. L'appareil dont nous avons fait usage est facile à comprendre, il suffit pour cela de le voir; nous nous abstiendrons donc de le décrire ici pour ne pas allonger inutilement 1.

Voyez à la sin du mémoire (note B) la description de l'appareil et le tableau des résultats.

Voici, en quelques mots, le résultat de nos premières expériences. Quatre corps simples, dont la chaleur spécifique n'avait jamais été déterminée, nous ont donné des résultats qui s'accordent assez bien avec la loi de MM. Dulong et Petit; ce sont le cadmium, le selenium, le molybdène et le tungstène. Ils ont été préparés avec beaucoup de soin, et nous les croyons parfaitement purs; les deux derniers ont été obtenus, par M. Melly, de la réduction de leur oxide par l'hydrogène. Cette circonstance est importante, car la présence d'une petite quantité de carbone peut singulièrement altérer les résultats. Ainsi, pour en donner une preuve, nous avons obtenu pour la chaleur spécifique du cobalt 0,1172, tandis que MM. Dulong et Petit avaient trouvé 0,1498; et ils n'avaient pu-faire rentrer le cobalt dans leur loi générale qu'en adoptant pour poids de son atome un nombre beaucoup trop faible, savoir 246, nombre qui ne s'accorde point avec les analyses chimiques. Le nombre adopté par tous les chimistes est 369, qui va bien avec le résultat que nous avons obtenu en employant du cobalt réduit par l'hydrogène, au lieu de soumettre à l'expérience du cobalt réduit par le charbon, comme l'avaient fait MM. Dulong et Petit.

Le charbon ayant une chaleur spécifique beaucoup plus grande que les métaux, il suffit que dans l'acte de leur réduction il en reste quelque petite quantité, pour que leur chaleur spécifique en soit singulièrement altérée.

Quant à la chaleur spécifique du carbone lui-même, nous l'avons trouvée égale à 0,165, nombre qui ne coıncide nullement avec son poids atomique; car pour que cette coıncidence eût lieu, il faudrait qu'il eût une chaleur spécifique trois fois plus considérable. Ne serait-il point possible que cette différence tînt à l'ignorance où l'on est sur le véritable poids atomique du carbone, à cause de l'impossibilité où l'on se trouve de le réduire en vapeur? Quoi qu'il en soit, cette substance est si difficile à obtenir parfaitement pure, que l'on peut craindre toujours quelques erreurs dans les résultats; mais ces er-

reurs ne peuvent être qu'en plus, car c'est de l'hydrogène surtout qui pourrait rester mélangé avec le charbon, et il augmenterait sa chaleur spécifique. Le carbone que nous avons soumis à l'expérience avait été tiré du sucre par la calcination. M. Avogadro avait trouvé pour le carbone 0,24, nombre notablement supérieur à celui que l'expérience nous a fourni.

Parmi les substances composées solides dont nous avons déjà déterminé les chaleurs spécifiques, nous citerons les suivantes: ce sont les sulfures de fer, d'antimoine, de molybdène et de mercure; toutes ont donné une chaleur spécifique supérieure à la chaleur spécifique moyenne de leurs élémens. Nous ne nous hasarderons-pas encore à chercher la loi qui lie leur constitution atomique à leur chaleur spécifique; nous attendrons d'avoir réuni un plus grand nombre de résultats, et surtout d'avoir achevé la détermination des chaleurs spécifiques des composés liquides, dont quelques-uns nous ont déjà paru être soumis à la même loi: nous citerons en particulier l'acide sulfurique, dont la chaleur spécifique a été trouvée égale à 0,349 1.

Nous ne terminerons pas, cependant, sans faire remarquer un fait assez curieux, savoir la chaleur spécifique différente de l'acide arsénieux blanc et du même acide vitré. On sait que ces deux composés présentent un cas remarquable d'isométrie, et ne diffèrent que par leurs propriétés physiques, telles que la transparence, la dureté, etc.; le premier a pour chaleur spécifique 0,1309, le second 0,1320. Cette différence est assez grande pour ne pouvoir être attribuée à une simple erreur d'expérience; elle prouverait donc qu'il ne faut pas se borner à ne considérer dans les corps composés, sous le rapport de leur chaleur spécifique, que leurs propriétés chimiques, mais qu'il faut aussi avoir égard à leurs propriétés physiques.

En résumé, il résulte de cette première partie de notre travail :

Voyez à la fin de ce mémoire (note C) le tableau des résultats obtenus pour les substances liquides.

- 1° Que les corps simples dont la chaleur spécifique n'avait pas été déterminée ou l'avait été mal, paraissent rentrer dans la loi trouvée par MM. Dulong et Petit, savoir que des quantités chimiquement équivalentes des substances simples ont la même chaleur spécifique.
- 2º Que le carbone seul a une chaleur spécifique très-inférieure à celle qu'il devrait avoir, d'après son poids atomique tel qu'il est actuellement admis.
- 3° Que les gaz simples, ainsi que quelques gaz composés, ont la même chaleur spécifique à volume égal, mais que, dans le nombre des gaz composés, il en est qui ont une chaleur spécifique différente.
- 4° Que la loi qui régit la chaleur spécifique des corps composés, soit gazeux, soit liquides, soit solides, est encore à trouver. C'est à cette recherche que vont tendre nos efforts.

Note A. — Chaleur spécifique des gaz.

Voici la description de l'appareil et les détails du procédé dont nous avons fait usage pour déterminer la chaleur spécifique des gaz.

Un vase cylindrique de cuivre très-mince, de 37 millim. de hauteur et de 33 de largeur, est traversé par un petit serpentin également en cuivre, de façon que les deux extrémités du serpentin dépassent de quelques millimètres la surface du disque supérieur du vase cylindrique. Ce vase pèse vide 28,637 gr., et plein d'eau il pèse gr. 55,730, de sorte que l'eau qu'il renferme pèse gr. 27,093, ou occupe un volume d'environ 27 cent. cubes. — On place ce vase cylindrique rempli d'eau ou d'un autre liquide au centre d'une grosse sphère en cuivre, noircie intérieurement, de 22 cent. de diamètre, et dans la-

quelle on fait le vide avec beaucoup de soin. Un thermomètre très-sensible est placé dans le milieu du vase de cuivre, et indique à chaque instant la température du liquide dont ce vase est rempli. La tige de ce thermomètre est assez longue pour sortir de la sphère de cuivre à travers la partie supérieure de cette sphère, de manière qu'on puisse sacilement observer la température. — Les deux extrémités du serpentin peuvent aussi communiquer avec l'extérieur au moyen de deux tubes en verre qui leur sont ajustés, et qui traversent également, comme la tige du thermomètre, la partie supérieure de la sphère. — Cette partie supérieure est un disque qui forme une espèce de couvercle qu'on peut facilement enlever et remettre; il supporte le vase de cuivre rempli de liquide, au moyen de la tige du thermomètre et des deux tubes de verre qui communiquent chacun avec l'une des extrémités du serpentin. — Il est important que toutes les pièces de l'appareil soient parsaitement bien ajustées, afin qu'on puisse saire un vide aussi parsait que possible dans l'intérieur de la sphère, et que, lorsque ce vide est fait, le liquide, qui est renfermé dans le vase de cuivre, ne puisse pas suinter.

Voici maintenant comment nous avons opéré: — Nous avons mis dans le vase de cuivre, au lieu d'eau, de l'essence de térébenthine liquide, dont la chaleur spécifique est environ moitié moindre que celle de l'eau, afin de rendre les différences de vitesse de refroidissement plus sensibles. Puis, après avoir chauffé le vase de cuivre rempli de liquide, nous l'avons placé dans le milieu de la sphère, et après avoir fait le vide dans cette sphère, nous l'avons plongée dans un bain d'eau. L'eau de ce bain était exactement à la température ambiante. — Nous avons observé la vitesse de refroidissement indiquée par le thermomètre. — Après cette observation, nous avons renouvelé l'expérience; mais nous avons fait passer pendant la durée du refroidissement, à travers le serpentin, un courant d'air ordinaire qui était exactement à la température ambiante en

arrivant à l'entrée du serpentin. Nous mesurions avec soin avant et après le passage, au moyen de deux gazomètres, la quantité d'air qui avait passé pendant la durée du refroidissement; la vitesse du refroidissement était alors bien plus rapide que dans le premier cas, où aucun courant d'air ne traversait le serpentin. — En effet, dans ce cas, le refroidissement n'avait lieu que par rayonnement, tandis que dans le second, une bonne partie de la chaleur du liquide était en outre emportée par le gaz qui le traversait en parcourant les replis du serpentin. - Puis, enfin, on faisait une troisième expérience en faisant passer à travers le serpentin, pendant la durée du refroidissement, un courant d'un autre gaz dont on voulait connaître la chaleur spécifique par rapport à l'air. On mesurait également avec soin la quantité de ce gaz qui avait passé pendant la durée du refroidissement. On avait soin d'ouvrir le robinet qui faisait arriver le gazomètre au serpentin de façon, autant que possible, que la quantité de chaque gaz qui passait pendant le même temps fût la même; lorsqu'il y avait quelque légère différence, on en tenait compte, ce qui était facile.

L'air et les gaz n'arrivaient au serpentin qu'après avoir traversé un long tube rempli de chlorure de calcium afin qu'ils fussent bien desséchés.

Les expériences se faisaient dans une vaste salle dont la température ne variait pas sensiblement. — On avait eu soin d'y placer la veille l'eau et les gaz et tous les appareils, afin qu'ils en prissent bien la température. Il n'y avait donc que le liquide contenu dans le vase de cuivre, et dont on observait la vitesse de refroidissement, qui eût une température différente de celle de la salle où l'on opérait. — Cette circonstance présentait le grand avantage qu'on était parfaitement certain de connaître la véritable température de l'air ou du gaz au moment où il pénétrait dans le serpentin, car pour y arriver il cheminait d'abord dans un tube placé dans l'air de la salle, puis dans l'eau qui environnait la sphère de cuivre et qui était exactement

à la même température que la salle. — Lorsqu'on donne au gaz une température différente de la température ambiante, on sait quelles difficultés on éprouve à déterminer cette température et quelles erreurs en résultent. C'est une des circonstances qui ont le plus nui à l'exactitude des recherches qu'on a faites jusqu'ici sur la chaleur spécifique des gaz, et nous avons cherché à nous en mettre à l'abri par le moyen que nous avons employé: nous pensons y avoir réussi.

Les expériences une fois faites, il reste à déduire la chaleur spécifique d'un gaz rapportée à l'air, de la différence observée entre la vitesse de refroidissement quand c'est le gaz qui circule et cette même vitesse quand c'est l'air qui passe. Pour obtenir ce résultat numérique, nous avons employé une méthode de calcul qui nous a été indiquée par M. Dulong en réponse à une lettre que l'un de nous lui écrivait au commencement de l'année 1832, pour lui demander son avis sur le procédé que nous venons de décrire et lui communiquer les résultats que ce procédé nous avait déjà fournis.

Nous rapportons textuellement la lettre de M. Dulong à M. le professeur de la Rive en date du 12 avril 1832.

..... « J'aborde tout de suite la question que vous m'avez

posée sur la chaleur spécifique des fluides élastiques.

« J'avais pris, dans mon mémoire, l'engagement de déterminer directement les chaleurs spécifiques, à pression constante, de quelques-uns des gaz sur lesquels on ne possède encore aucune observation. J'aurais tenu ma parole, et ce travail serait fini, sans la révolution de juillet et les dérangemens qui en ont été pour moi la conséquence. Le moyen auquel je m'étais arrêté revient, à fort peu près, au même que celui dont vous me parlez. L'appareil est monté dans mon ancien laboratoire; et si j'eusse pu trouver huit jours consécutifs disponibles, tout serait terminé. Mais puisque vous m'annoncez que vous êtes dans l'intention de traiter le même sujet, je ne ferai les observations que pour ma propre satisfaction, et je n'en publierai point les

résultats. Je crois donc que le procédé dont vous me parlez peut conduire à des résultats dignes de confiance. Mais il y a quelques précautions importantes à prendre : 1° Le vide doit être fait très-exactement, au même degré, dans toutes les expériences destinées à être comparées entre elles; la moindre négligence à cet égard pourrait entraîner des erreurs assez grandes, parce que le pouvoir refroidissant de l'air rarésié est encore une fraction considérable du pouvoir émissif d'une surface métallique. 2º Le gaz doit entrer par le haut du serpentin, et sortir par le bas. Cette condition est très-importante, si le liquide est en repos dans le calorimètre. Dans mon appareil, il existe une plaque métallique horizontale qui peut recevoir un mouvement de va-et-vient vertical par le moyen d'une tige qui se prolonge jusqu'au dehors. Toutes les parties de l'instrument sont ainsi portées à une température uniforme, et la position du thermomètre n'a plus aucune influence sur ses indications. 3º Mon calorimètre possède aussi des dimensions un peu plus fortes que le vôtre, afin d'éviter les variations trop brusques de température, condition plus rigoureusement obligatoire si l'on n'agitait pas le liquide. 4° Je présère l'eau à l'essence de térébenthine, bien que sa capacité soit à peu près double, parce qu'elle est moins visqueuse. 5° Il est encore nécessaire que la vitesse d'écoulement soit bien constante. Pour réaliser plus facilement cette condition, le gaz doit se rendre dans l'air sous la pression constante de l'atmosphère. 66 Enfin l'excès de température initial me paraît trop grand. Une grande dissérence de température n'est avantageuse que pour diminuer l'erreur des appréciations. Mais on peut toujours suppléer à la diminution de la quantité à mesurer, par la plus grande sensibilité des thermomètres.

« Voici la méthode de calcul que je comptais employer, je la crois suffisamment approchée lorsque la différence des températures n'excède pas 10°. J'admets que le refroidissement suit dans ce cas la loi de Newton, soit pour le rayonnement seul,

soit pour le rayonnement et le contact d'un gaz. Soient T l'excès variable de température du calorimètre sur l'enceinte, correspondant au temps t écoulé depuis l'origine du refroidissement; a l'excès de température quand t=o; T' l'excès de température après un temps θ' . Le progrès du refroidissement de l'instrument peut être représenté par $T=am^t$: la constante m devant être déterminée dans chaque cas particulier. L'expression générale de la vitesse du refroidissement (par rayonnement seul) serait donc $v'=\frac{dT}{dt}=-TL.m$. Si on veut l'obtenir pour la température a, il suffit de mettre a à la place de T dans la formule. La constante L.m. se détermine en posant $T'=am^{\theta'}$;

L.T'=L.a+
$$\theta$$
L.m, d'où L.m = $\frac{L.a-L.T'}{\theta'} = \frac{L.\frac{\alpha}{T'}}{\theta'}$, et en substi-

tuant on a
$$v' = \frac{a \, L \cdot \frac{a}{T'}}{\theta'}$$
. Dans le cas où le gaz passe à travers l'in-

strument la vitesse de refroidissement totale
$$v'' = \frac{aL \cdot \frac{a}{T''}}{\theta''}$$
: T'' étant

la température observée après un temps θ'' (il est entendu que L. désigne partout un logarithme hyperbolique). La vitesse de refroidissement due au gaz seul est égale à v=v''-v'. On déduit facilement de là le rapport des chaleurs spécifiques de deux gaz à volume égal. Si v est la vitesse relative à l'air, et V celle d'un autre gaz, les chaleurs spécifiques correspondantes c et C, les volumes écoulés pendant le même temps w et W, on a $\frac{C}{c} = \frac{Vw}{vW}$.

Pour avoir la chaleur spécifique rapportée à l'eau à poids égal, cela ne serait pas plus difficile. L'expérience revient à la méthode des mélanges, v''m est la quantité de chaleur qui serait perdue par l'instrument dont la masse est m (en supposant la

chal. spécif. = 1) pour échauffer le gaz, si le refroidissement se faisait uniformément. T m' c' est la quantité de chaleur qui serait acquise par le gaz dont la masse écoulée pendant l'unité de temps est m' et la chal. spécif. c' rapportée à l'eau, T étant l'élévation de température du gaz en traversant l'instrument au moment pour lequel on a pris la vitesse v''. On a donc v'' m=T m' c'; d'où l'on tire la valeur de c'; il faut avoir soin de faire passer le gaz avant que l'instrument ait atteint la température pour laquelle on a calculé la vitesse de refroidissement par le rayonnement seul. »

Pour appliquer à nos expériences la méthode de calcul qui nous a été indiquée par M. Dulong, nous appellerons θ' le temps écoulé quand le refroidissement avait lieu sans passage de gaz, θ'' le temps écoulé quand ce même refroidissement avait lieu pendant qu'un courant d'air atmosphérique traversait le serpentin, θ''' le temps écoulé quand ce même refroidissement avait lieu pendant qu'un courant d'un gaz autre que l'air atmosphérique circulait dans le serpentin. Nous appellerons w le volume d'air qui a passé pendant le temps θ'' , W' le volume observé du gaz qui a passé pendant le temps θ''' , et W le volume du même gaz qui aurait passé pendant le temps θ''' . — On a

évidemment $W=W'\frac{\theta''}{\theta'''}$, puisque la vitesse d'écoulement est uniforme. — Toutes les quantités qui précèdent sont donc données par l'expérience.

Maintenant en appelant v' la vitesse de refroidissement sans passage de gaz, v'' la vitesse de refroidissement quand l'air atmosphérique passe, v''' la vitesse de refroidissement quand un autre gaz passe, on a :

$$v' = \frac{a L \cdot \frac{a}{T'}}{\theta'}$$

$$v'' = \frac{aL. \frac{a}{T'}}{\theta''}$$

$$v''' = \frac{a L. \frac{a}{T'}}{\theta'''}$$

T' est le nombre de degrés toujours constant dont le liquide s'est refroidi pendant le temps θ' quand il ne passe aucun gaz, pendant le temps θ'' quand il passe un volume w d'air atmosphérique, pendant le temps θ''' quand il passe un volume W' d'un certain gaz.

Mais la vitesse de refroidissement, due à l'air ou au gaz seul, est égale à la différence entre la vitesse de refroidissement observée quand l'air ou le gaz passe et celle qui a lieu quand il ne passe ni air, ni gaz, et qui est due au seul rayonnement. Ainsi appelant v la vitesse de refroidissement due à l'air seul dont le volume est w, et qui circule pendant un temps θ'' , et V la vitesse de refroidissement due au gaz seul dont le volume est W' et qui circule pendant un temps θ''' , on a :

$$v = v'' - v' = \frac{a L \cdot \frac{a}{T'}}{\theta''} - \frac{a L \cdot \frac{a}{T'}}{\theta'}$$

$$V = v''' - v' = \frac{aL \cdot \frac{a}{T'}}{\theta'''} - \frac{aL \cdot \frac{a}{T'}}{\theta'}$$

Mais la formule indiquée par M. Dulong donnera:

$$\frac{\mathrm{C}}{c} = \frac{\mathrm{V}}{v} \quad \frac{w}{\mathrm{W}}$$

mettant à la place de V et v leurs valeurs, et se rappelant que $W=W'\frac{\theta''}{\theta'''}$, on a, après avoir opéré les réductions :

$$\frac{\mathbf{C}}{c} = \left(\frac{\theta' - \theta'''}{\theta' - \theta'''}\right) \frac{w}{\mathbf{W}'}$$

formule qui donne immédiatement la chaleur spécifique du gaz rapportée à celle de l'air prise comme unité.

Il faut remarquer que ce qui simplifie cette formule, c'est que la quantité de refroidissement, ou le nombre de degrés dont le liquide se refroidit, est toujours la même, ce qui permet de faire disparaître le facteur commun à tous les termes

L. $\frac{a}{T'}$. Il n'y a que les temps θ' , θ'' et θ''' , ainsi que les volumes w et W' qui changent d'une expérience à l'autre: on n'a plus qu'à déterminer leurs valeurs dans chaque cas, et à les introduire dans la formule.

Pour montrer l'application de la formule et en même temps l'exactitude du procédé, nous choisirons deux exemples, celui du gaz oléfiant et celui du gaz acide carbonique. — Dans les nombreuses expériences que nous avons faites sur chacun de ces deux gaz, nous avons opéré à une température ambiante qui a été tantôt de 11°, tantôt de 11°,5. — La vitesse du refroidissement a été observée par une variation de température tantôt de 6°, tantôt de 7°,5. Les degrés de température sont tous des degrés centigrades.

Rappelons que dans la formule

$$\frac{\mathbf{C}}{c} = \left(\frac{\theta' - \theta'''}{\theta' - \theta''}\right) \frac{w}{\mathbf{W}'}$$

 $\frac{C}{c}$ est la chaleur spécifique du gaz rapportée à l'air, θ' la durée du refroidissement sans passage d'air ou de gaz, θ'' cette durée du refroidissement quand l'air passe, θ''' cette durée quand le gaz passe, w le volume de l'air qui passe dans le temps θ'' , W' le volume du gaz qui passe dans le temps θ''' ; θ' , θ'' et θ'''' sont exprimés en secondes, w et W' en centimètres cubes.

Gaz oléfiant ou hydrogène bicarboné.

Température ambiante = 11° cent.

1re série d'expériences.

Refroidissement de 25° à 19°; T' = 6°; $\theta' = 1240''$; $\theta'' = 860''$; w = 13675,879° c. c.

	valeurs de :	
θ'''	\mathbf{W}^{\prime}	$\frac{\mathbf{C}}{c}$
	Centimètres cubes.	C
624′′	11487,307	1,4958
594''	11603,240	1,5576
632′′	11038,318	1,5376
	Moyenne	1,5303

2de SÉRIE D'EXPÉRIENCES.

Refroidissement de 26°,5 à 19°; T' = 7°,5; $\theta' = 1440''$; $\theta'' = 860''$; w = 15,731 c. c.

	Valeurs de :	
θ'''	· W'	<u>C</u> .
		c
	Gentimètres cubes	
724''	12626,984	1,5363
675''	13191,906	1,5708
714''	13189,449	1,4875
•	Moyenne	1,5315

Moyenne générale des deux séries d'expériences = 1,5309.

Ainsi la chaleur spécifique à pression constante du gaz oléfiant, celle de l'air étant prise pour unité, serait 1,5309. — Dulong trouve par sa méthode 1,531; notre résultat est donc parfaitement d'accord avec le sien. — De la Roche et Bérard avaient trouvé 1,553, nombre plus fort que celui de Dulong et que le nôtre.

Gaz acide carbonique.

Température ambiante = 11°,5 °C.

Refroidissement de 25° à 19°; T' = 6°; $\theta' = 1310''$; $\theta'' = 760''$; w = 13595,322 c. c.

	valeurs de :	
θ'''	\mathbf{W}'	C
		\boldsymbol{c}
	Centimètres cubes.	
693′′	12281,638	1,245
712''	12340,021	1,199
•	Moyenne	1,222.

La chaleur spécifique à pression constante du gaz acide carbonique serait donc 1,222, celle de l'air étant prise pour unité; M. Dulong ne trouve que 1,175, et de la Roche et Bérard trouvent 1,258. Notre résultat serait donc exactement la moyenne des deux autres. — Toutefois nous serions tentés de croire que notre nombre est plutôt trop fort. — En effet, nous nous sommes aperçus que, malgré toutes les précautions que nous avions prises, une petite quantité de gaz acide carbonique était absorbée par l'eau des gazomètres. Il en résulte que W' est trop petit et par conséquent $\frac{C}{c}$ trop fort. — Nous avons dès lors fait construire un appareil avec lequel cet inconvénient disparaîtra; mais nous ne l'avons pas encore mis en expérience.

En opérant de la même manière sur l'azote, l'oxigène et l'hydrogène, nous sommes arrivés à reconnaître que leur chaleur spécifique, sous le même volume et à pression constante, est la même et qu'elle est égale à celle de l'air. — Nous nous bornerons à rapporter une expérience; elle est relative à l'hydrogène, celui des gaz pour lequel l'expérience est le plus difficile. En effet, la grande différence qui existe entre sa densité et celle de

l'air exige qu'on prenne beaucoup de précautions pour que, lorsqu'il circule, il ne chemine pas beaucoup plus vite que le courant d'air qui l'a précédé et avec lequel on doit comparer son effet refroidissant. — D'un autre côté, il ne faut pas que le courant d'hydrogène chemine trop lentement, car alors, en entrant dans le serpentin, il a déjà acquis une température plus élevée que la température ambiante par l'effet de la facilité avec laquelle il prend la chaleur aux corps qu'il touche, savoir, dans le cas dont il s'agit, aux extrémités mêmes du serpentin qui sortent du vase de cuivre.

La température ambiante était de 11°,25; le thermomètre est descendu de 49°,50 à 45°, c'est-à-dire de 4°,50 dans l'intervalle de cinq minutes exactement, pendant que circulaient 7373,70 c. c. de gaz hydrogène. Une quantité exactement égale d'air atmosphérique a fait descendre, dans les mêmes circonstances, le thermomètre, dans cinq minutes, également de 50° à 45°,50, c'est-à-dire aussi de 4°,50. — Il fallait dix minutes, au lieu de cinq, pour que le même refroidissement eût lieu par le seul fait du rayonnement sans passage d'air ou d'hydrogène.

En faisant passer l'hydrogène moins vite, on lui trouve une chaleur spécifique inférieure à celle de l'air; par exemple, s'il circule avec une vitesse telle qu'il en passe seulement 12500 c. c. dans 15 minutes, c'est-à-dire avec une vitesse environ moitié moindre que celle qu'il avait dans l'expérience précédente, la formule appliquée aux données fournies par l'expérience ne donne que 0,897 pour la chaleur spécifique de ce gaz à pression constante, celle de l'air étant prise pour unité.

Nous attendrons, pour rapporter les expériences que nous avons faites sur les autres gaz, de les avoir répétées avec des appareils plus parfaits; nous pourrons y joindre les résultats des recherches que nous comptons faire avec ces appareils sur les gaz solubles dans l'eau. Notre projet est, en effet, de substituer le mercure à l'eau dans les gazomètres que nous faisons construire dans ce but.

Les détails dans lesquels nous venons d'entrer suffisent, nous l'espérons, pour montrer l'exactitude du principe qui nous a déjà servi et qui doit nous servir encore de base dans nos recherches sur la chaleur spécifique des gaz.

Note B. — Détermination de la chaleur spécifique de quelques corps solides.

Le procédé dont nous avons fait usage pour déterminer la chaleur spécifique des corps solides, est le même que celui que MM. Dulong et Petit avaient employé dans leur dernier travail sur ce sujet (Ann. de Phys. et de Ch. T. X.), et qui est fondé sur les lois du refroidissement. Nous avons cependant modifié ce procédé en quelques points, comme on peut le voir par les détails dans lesquels nous allons entrer.

Nous avons substitué un vase sphérique au vase cylindrique dans lequel Dulong et Petit renfermaient la substance à éprouver. — Cette substitution nous avait paru avantageuse en ce que sous le même volume la matière de l'enveloppe pouvait avoir un poids beaucoup moindre, et en ce que la boule du thermomètre étant au centre de la substance qui se refroidissait, la température accusée par l'instrument était nécessairement mieux d'accord avec celle de la masse tout entière. — La sphère creuse dont nous avons fait usage était d'or, avait 12 millimètres de diamètre, et pesait 3 grammes.

La sphère d'or ayant la boule du thermomètre au centre, et remplie de la substance à éprouver, était ensuite placée ellemême au centre d'une sphère creuse en cuivre de 123 millimètres de diamètre, et noircie intérieurement. La tige du thermomètre traversait une boîte à cuir fixée à un disque qui formait la partie supérieure de la sphère en cuivre; cette partie pouvait se placer et s'ajuster facilement, de façon que, lorsqu'elle était en place, on faisait un très-bon vide dans l'intérieur de la

sphère en cuivre au moyen d'un robinet placé dans sa partie inférieure. — On avait soin de chauffer d'abord la sphère d'or, et par conséquent la substance qu'elle renfermait, jusqu'à 20° ou 25°, puis l'on ajustait à la sphère de cuivre le disque qui la supportait; on faisait ensuite le vide aussi parfait que possible dans cette dernière sphère, et on la plaçait aussitôt dans l'intérieur d'un gros baquet rempli de glace, de façon que, cette glace l'entourant de tout côté, la température de ses parois était constamment à 0°. On observait alors la vitesse de refroidissement pour les différentes substances dont on remplissait successivement la sphère d'or.

Nous avons toujours eu soin de réduire les substances solides en poudre impalpable avant de les introduire dans la sphère d'or, et de les y tasser aussi parfaitement que possible. — Quand cela nous a été possible, nous avons obtenu cet état de poudre impalpable, non par un procédé mécanique, mais par les moyens chimiques; par exemple, pour plusieurs métaux, en réduisant leurs oxides par l'hydrogène.

Les thermomètres dont nous avons fait usage avaient de fort petites boules; et malgré cela leurs degrés étaient assez grands pour qu'au moyen d'une loupe nous pussions facilement apprécier les vingtièmes et même dans quelques cas les cinquantièmes de degré. Du reste, comme notre procédé consistait à observer le temps plus ou moins long que la température restait à descendre du même nombre de degrés dans chaque cas particulier, il nous était surtout important d'établir la coïncidence exacte entre le sommet de la colonne thermométrique d'une part, et d'autre part entre la division de l'échelle qui marquait le point de départ, et la division qui marquait le point d'arrivée. Les divisions étaient indiquées au moyen de traits très-déliés; afin que la coïncidence fût plus facile à établir. Nous avons, en général, observé la vitesse de refroidissement de 15° à 5° C.

Pour déduire du résultat des observations la chaleur spécifique des substances renfermées dans la sphère d'or, il faut tenir compte de la chaleur spécifique de l'enveloppe (la sphère creuse en or), et de celle de la portion du thermomètre (verre et mercure) qui est rensermée dans la sphère d'or. — Tantôt nous en avons tenu compte directement au moyen des chaleurs spécifiques connues de l'or, du verre et du mercure; tantôt nous avons cherché à apprécier indirectement l'effet de ces substances étrangères en déterminant les vitesses de resroidissement de deux substances, telles que le cuivre et l'étain, dont la chaleur spécifique a déjà été déterminée avec soin. Dans le premier mode, il nous fallait couper la partie du thermomètre qui pénétrait dans la sphère d'or, en enlever le mercure en brisant la boule, et peser séparément le verre et le mercure.— La substance qui nous a constamment servi de terme de comparaison est le cuivre, dont la chaleur spécifique rapportée à l'eau est 0,095.

$$\frac{MC + pc}{MC + p'c'} = \frac{t}{t'},$$

équation d'où l'on peut tirer MC, si l'on connaît c, et d'où l'on peut tirer c, si l'on connaît MC. Dans le premier cas on a :

$$MC = \frac{p'c't - pct'}{t' - t};$$

et dans le second cas, on a:

$$c = \frac{\left(MC + p'c'\right)\frac{t}{t'} - MC}{P}.$$

PREMIÈRE SÉRIE D'EXPÉRIENCES.

Refroidissement de 15° à 5° cent.

Substances.	Poids.	Durée du refroidissement.	Chal. specif.
Cuivre (5 expériences) gr.	7,549	1067"	0,095
Etain (3 exp.)	9,024	796''	0,0514
Cobalt (3 exp.)	8,969	$1425^{\prime\prime}$	0,1172
Selenium (4 exp.)	7,658	983"	0,0834
Cadmium (4 exp.) 1		950"	0,0576
Molybdène (2 exp.)	6,862	7.84"	0,0659

On a trouvé au moyen des expériences faites sur le cuivre et sur l'étain, dont les chaleurs spécifiques étaient connues 1 , MC = 0.280. On s'est servi de cette valeur de MC pour calculer les valeurs de c.

Les nombres qui expriment la durée du refroidissement sont les résultats moyens de deux expériences, au moins, faites sur chaque substance. Lorsque deux expériences ont donné des résultats qui différaient de moins de deux secondes, on s'en est contenté; on en a fait un plus grand nombre quand il y avait entre les deux premières expériences une différence plus grande que deux secondes. Toutefois les différences les plus grandes n'ont jamais été supérieures à 20".

On a pris pour chaleur spécifique du cuivre 0,095, et pour celle de l'étain 0,0514.

2me série d'expériences.

Refroidissement de 15° à 5° Cent.

	~	Darce	
Substances.	Poids.	do refroidissement.	Chaleur specifique.
6	- W A G		
Cuivre	$7^{\mathrm{gr.}}$, 549	981"	0,095
Sulfure d'antimoine.	8,045	1320''	0,1286
Sulfure de fer	10,420	1725"	0,1396
Sulfure de molybdène	5,556	866′′′	0,1097
Sulfure de mercure.	16,144	1246''	0,0597
Acide arsénieux blanc	9,005	1475"	0,1309
Acide arsénieux vitré	8,335	1391"	0,1320

Dans la série d'expériences qui précède, on a calculé la valeur de MC en déterminant le poids exact de la sphère d'or, qui était de 3,042 gr., celui du verre de la partie du thermomètre comprise dans la sphère, qui était de 0,533 gr., et celui du mercure renfermé dans la boule du thermomètre, qui était de 0,363. gr. — On a trouvé MC = 0,20 en prenant pour la chaleur spécifique de l'or 0,03, pour celle du mercure 0,033, pour celle du verre 0,18.

3me SÉRIE D'EXPÉRIENCES.

Refroidissement de 15° à 6°,25 cent.

Substances.	Poids.	Duree du refroidissement	Chaleur spécifique.
Cuivre	7gr.,549	848"	0,095
Tungstène	14,728	658''	0,035
Charbon	3,196	670''	0,165

Dans cette série d'expériences, on a eu encore MC = 0,2, ou, plus exactement, égal à 0,1933.

Toutes les expériences qui précèdent ont été faites avec des substances qu'on a cherché à se procurer dans leur état de plus grande pureté; le cobalt, le molybdène et le tungstène ont été préparés par la réduction de leur oxide au moyen de l'hydrogène. On a obtenu le charbon en faisant calciner du sucre dans un vase clos.

Note C. — Détermination de la chaleur spécifique de quelques corps liquides.

Les expériences relatives aux liquides ont été faites avec un cylindre de platine qui pesait 4,775 gr. La boule d'un thermomètre sensible était placée au milieu de la hauteur du cylindre, et la tige de ce thermomètre en traversait à frottement juste la partie supérieure. — Quand le cylindre était rempli du liquide à éprouver, on pouvait le fermer hermétiquement de manière que, même dans le vide, aucune portion du liquide ne pût sortir de l'enveloppe qui le contenait.

On a commencé par observer plusieurs fois la vitesse du refroidissement quand le cylindre était rempli d'eau distillée; il en renfermait, à la température de 10°, 4,327 gr., de sorte que la formule

$$c = (MC + p' c') \frac{t}{t'} - MC$$

devenait, en prenant 0,0314 pour la chaleur spécifique du platine et en rapportant les chaleurs spécifiques à celle de l'eau prise pour unité,

$$c = \frac{4.477 \times \frac{t}{t'} - 0,150}{p}.$$

Voici le tableau des chaleurs spécifiques de quelques substances, que nous avons obtenues de cette manière :

		Quantité en poids
Substances.	Chal. spécif.	de chaque liquide renfermée
		dans le vase cylindrique:
Eau	1,000	4gr., 327
Alcool	0,632	3,470
Ether sulfurique	0,550	3,075
Huile de naphte	0,493	3,076
Huile d'olive	0,504	3,895
Essence de térébenthine	0,488	3,635
Hydrogène carboné (li-		
quide de Faradey)	0,475	3,500
Acide sulfurique	0,349	7,645
Carbure de soufre	0,329	6,564
Brôme	0,135	13,016
Mercure	0,0318	57,475.

Quoique déterminés avec soin, les résultats qui précèdent ne nous inspirent pas une entière confiance, à cause de l'influence que peut avoir, sur la vitesse de refroidissement, non pas seulement la chaleur spécifique de chaque liquide, mais aussi la facilité plus ou moins grande avec laquelle les courans dus à des différences de température peuvent y circuler. Cette facilité doit, en effet, varier avec la viscosité de chaque liquide; cependant elle ne contribue que pour une faible partie à l'effet observé.

NOTE ADDITIONNELLE.

Nous avons dit, dans une note insérée en tête de notre mémoire, que ce qui nous avait décidés à publier les recherches que nous avions faites il y a déjà quelques années sur les chaleurs spécifiques, c'est l'annonce du travail de M. Regnault sur le même sujet. Ce travail a paru dès lors dans les Annales de Chimie et de Physique (janvier 1840), et nous l'avons lu avec un vif intérêt. Il est impossible de discuter avec plus de méthode les différens procédés, et d'apporter plus de sagacité et de précision dans leur application que ne l'a fait M. Reg-

nault. Il faut pour pouvoir apprécier, au degré auquel elles méritent de l'être, ces différentes qualités, avoir été, comme nous l'avons été nous-mêmes, aux prises avec ce sujet difficile et délicat. Aussi les résultats de M. Regnault nous inspirent-ils toute confiance, et nous voyons avec plaisir que les nôtres en diffèrent peu, sauf quelques exceptions.

Nous ne chercherons point, pour le moment, à établir de comparaison entre notre travail et celui de M. Regnault, qui est beaucoup plus complet en ce qui concerne les substances solides. Nous voulons seulement revenir sur deux questions que les recherches de M. Regnault nous ont engagés à examiner de nouveau : l'une, c'est le degré d'exactitude dont est susceptible la méthode par refroidissement dont nous avons fait usage ; l'autre, c'est la détermination de la chaleur spécifique du carbone.

M. Regnault fait une grave objection à la méthode par refroidissement; c'est que, suivant lui, il se forme, quand on fait le vide dans l'intérieur du vase enveloppé de glace où est placée la substance dont on doit observer la vitesse de refroidissement, un dépôt d'humidité sur la surface intérieure et noircie de ce vase. Cette couche donne naissance à de la vapeur, qui rend le vide très-difficile à faire aussi bien qu'on le pourrait sans sa présence, et qui en même temps augmente, par conséquent, la vitesse de refroidissement. L'auteur n'hésite pas d'attribuer à cette cause le peu de constance qu'il a observée dans les résultats de plusieurs expériences consécutives, faites en apparence dans les mêmes circonstances.

Nous avons eu, en effet, l'occasion d'observer plus d'une fois l'influence de cette condensation de vapeur; mais nous avons réussi à nous mettre à l'abri de cet inconvénient en ayant soin de retirer après chaque expérience, de la glace où elle plongeait, la sphère au centre de laquelle était placée la substance dont on observait la vitesse de refroidissement. Nous n'y faisions le vide qu'après que son enveloppe avait pris la

température ambiante; puis, lorsque le vide était aussi parfait que possible, nous la plongions de nouveau dans la glace. — De cette manière, ce n'était que lorsqu'elle était déjà vide d'air que la sphère arrivait à la température de 0°. — En prenant cette précaution, nous trouvions une concordance remarquable entre les résultats de plusieurs expériences consécutives, faites sur la même substance dans les mêmes circonstances.

Un autre inconvénient plus grave que nous a paru présenter la méthode du refroidissement, c'est l'influence variable dans chaque cas de la conductibilité pour le calorique de la substance dont on observe la vitesse de refroidissement. Il faudrait, pour que les résultats qu'on tire de cette observation en ce qui concerne la chaleur spécifique de chaque substance fussent parfaitement exacts, que l'influence de la conductibilité fût nulle ou plutôt parfaitement la même dans tous les cas. Or, indépendamment de la nature propre de la substance, la manière dont elle est plus ou moins tassée dans le vase qui la renferme exerce une influence qu'on ne peut méconnaître et dont il est impossible de se mettre à l'abri. Les expériences faites sur le carbone nous ont, en particulier, fourni une preuve évidente de l'influence que nous signalons.

Nous avons, en effet, fait un très-grand nombre d'expériences sur cette substance, pour laquelle nous avions trouvé un nombre si différent de celui qu'avaient trouvé d'abord M. Avogadro, ensuite M. Regnault lui-même. En effet, suivant nous la chaleur spécifique du carbone serait 0,165 au lieu de 0,25 ou de 0,24. Les essais que nous venons de faire, en tassant encore davantage le charbon en poudre, loin de nous donner des résultats plus d'accord avec celui de M. Regnault, nous en ont éloignés davantage. En effet, nous avons trouvé 0,140, et même dans un ou deux cas un nombre plus petit. Le carbone était très-pur; il avait été préparé en faisant calciner avec soin dans un vase clos du sucre cristallisé (sucre candi); la quantité de carbone soumise à l'expérience et tassée dans la petite boule était de gr. 3,322.

Désireux de savoir à quoi nous en tenir sur ces différences, nous avons cherché à nous procurer une quantité suffisante de poudre de diamant pour en remplir la petite sphère d'or; nous avons pu, non sans peine et sans frais, arriver à notre but. Voici le résultat de l'expérience faite comparativement sur le diamant et sur le cuivre pur provenant de la réduction de son oxide par l'hydrogène.

Expériences sur le diamant.

Poids de la sphère d'or munie du thermomètre et	Grammes. 10,717
remplie de poudre de diamant	4,338
Poids de la poudre de diamant	6,379
Vitesse du refroidissement de 11° à 3° cent. :	
1 ^{re} expérience. 1223" 2 ^e » 1222".	
Expériences sur le cuivre.	
Poids de la sphère d'or munie du thermomètre et remplie de cuivre en poudre	Grammes. 12,343 4,338
Poids du cuivre.	8,005
Vitesse du refroidissement de 11° à 3° cent. :	
1 ^{re} expérience. 1225"	
2e » 1223".	

Les deux vitesses de refroidissement se trouvant par un heureux hasard, à une seconde près, parfaitement égales, il en résulte une grande simplification dans le calcul, et en particulier l'avantage de n'avoir pas besoin de tenir compte de l'influence du vase sphérique d'or et du thermomètre.

La sphère d'or seule pesait gr. 3,001, ainsi le thermomètre sans son échelle ne pesait que gr. 1,337.

En effet dans la formule

$$c = \frac{\left(MC + p'c'\right) \frac{t}{t'} - MC}{p}$$

on a t = t', d'où

$$c = \frac{p'c'}{p}$$

et dans le cas qui nous occupe

$$c = 0.1192$$
.

Ainsi la chaleur spécifique du diamant serait 0,1192, soit environ la moitié de celle que M. Regnault a trouvée pour le charbon.

Ne serait-il point possible que la chaleur spécifique plus considérable qu'on a généralement trouvée pour le charbon, fût due aux substances gazeuses et en particulier à l'hydrogène, que ce corps peut renfermer à l'état de condensation en vertu de sa faculté absorbante? — On pourrait aussi expliquer de cette manière les écarts que nous avons nous-mêmes observés entre les différentes déterminations de la chaleur spécifique du charbon. Du reste, comme le remarque M. Regnault, c'est une question du plus grand intérêt que celle qui concerne la détermination de la chaleur spécifique du carbone dans ses différens états. Quant à celle que nous en avons obtenue par le diamant, nous la donnons avec l'indication exacte de toutes les conditions dans lesquelles ont été faites les expériences qui nous y ont conduits. — Chacun pourra ainsi facilement juger du degré de confiance qu'elle mérite.



